

INTENSIFICATION OF MULTIPHASE REACTIONS IN MICROREACTORS

Reschetilowski W.

ІНТЕНСИФІКАЦІЯ БАГАТОФАЗНИХ РЕАКЦІЙ В МІКРОРЕАКТОРАХ

Решетиловський В. П.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ МНОГОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ В МИКРОРЕАКТОРАХ

Решетиловский В. П.

Doctor of Science, Professor
Institute Technical Chemistry
Technical Dresden University,
Dresden, Germany
wladimir.reschetilowski@tu-dresden.de

In this work the state of the art as well as the recent developments in microreactor technology are reviewed basing on different types of multiphase reaction systems: phase transfer catalysis, biocatalysis and synthesis of nanoparticles. The intensification of multiphase processes in microstructured reactors comparing to traditional approaches, which makes them of great interest for the chemical industry, is especially discussed.

Keywords: microstructured reactor, microchannel, multiphase system, mass transfer, kinetics, nanoparticles

В даній роботі подається короткий огляд сучасного розвитку і досягнень мікрореакційної техніки на прикладі багатофазних систем, що розрізняються за своєю природою і проводяться в мікроструктурних реакторах різного типу: каталіз на межі розділу фаз, біокаталіз і синтез наночастинок. Особливу увагу приділяється аспектам інтенсифікації багатофазних процесів в мікроструктурних реакторах, так як саме це робить мікрореакційну техніку привабливою для хімічної промисловості.

Ключові слова: мікроструктурний реактор, мікроканал, багатофазна система, масообмін, кінетика, каталіз, наночастинок

В данной работе приводится краткий обзор современного развития и достижений микрореакционной техники на примере многофазных систем, различающихся по своей природе и проводимых в микроструктурных реакторах разного типа: катализ на границе раздела фаз, биокатализ и синтез наночастиц. Особое внимание уделяется аспектам интенсификации многофазных процессов в микрореакторах, так как именно это делает микрореакционную технику привлекательной для химической промышленности.

Ключевые слова: микроструктурный реактор, микроканал, многофазная система, массообмен, кинетика, катализ, наночастицы

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия микроструктурные реакторы (микрореакторы) стали одним из наиболее активно изучаемых объектов реакционной техники с ударением на интенсификацию химических процессов и повышение их безопасности. Это не удивительно, потому что по сравнению с традиционными реакторами химической технологии микроструктурные реакторы обладают целым рядом достоинств [1]:

1) Вследствие миниатюризации размеров реакционных систем значительно увеличиваются движущие силы массо- и теплопереноса на единицу объёма или единицу поверхности. Ширина микроканалов обычно находится в диапазоне 50...500 мкм, а стенка между каналом для проведения реакции и каналом теплопереноса может быть уменьшена до 20...50 мкм, в результате чего коэффициент теплопроводности в микрореакторе увеличивается до 25000 Вт/м·К, что на один порядок превышает значения, характерные для стандартных теплообменных аппаратов. Более того, вследствие миниатюризации удельная поверхность каналов микрореактора превышает поверхность стандартных устройств больше, чем в 50 раз и достигает значений от 5000 до 30000 м²/м³;

2) Течения потока в микроканалах в основном ламинарные, направленные и симметричные. Для многофазных реакционных систем наблюдается вторичное циркуляционное перемешивание внутри капелек жидкости под влиянием трения сегментированной жидкости о стенки микроканалов, в результате чего образуется так называемое Тейлоровское течение (*slug flow*), способствующее дополнительной интенсификации процессов тепло- и массопереноса;

3) Повышение производительности микрореакторов достигается не за счёт увеличения их линейных размеров (*scale-up*), а путём увеличения числа установок (*numbering-up*), что в значительной степени гарантирует сохранение желаемых характеристик на производстве и даёт возможность отключать или подключать микрореакционные модули в нужном количестве;

4) Благодаря маленькому объёму реакционной системы в микрореакторах гораздо проще контролировать параметры процесса (температуру, давление, время пребывания и др.). Реакции с большим выделением тепла или с использованием вредных реактивов протекают в них более безопасно;

5) С имплементацией микрореакционной техники в химической технологии появилась возможность трансформировать периодические процессы в процессы непрерывного действия, что заведомо способствует их интенсификации.

Как уже было показано многими авторами [2], наибольшей интенсификации процессов с использованием микрореакционной техники удаётся достичь для жидкофазных реакций или для процессов в гетерогенных многофазных системах. В этой связи является целесообразным рассмотреть последние достижения микрореакционной техники, в частности для интенсивного ведения таких гетерогенных процессов, как жидкофазные реакции, протекающие на границе раздела фаз, биокаталитические реакции и реакции осаждения.

ЖИДКОФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

Катализ на границе раздела фаз или межфазный катализ является одним из самых эффективных методов синтеза чистых органических веществ, полимеров и медицинских препаратов. Из-за наличия фенилацетатной кислотной структуры

многих фармацевтических продуктов, одним из важных применений межфазного катализа является реакция алкилирования фенилацетонитрила и его производных. Маммидж и др. [3] впервые показали возможность интенсификации реакции алкилирования фенилацетонитрила, используя для этого микросмеситель и микроструктурный реактор фирмы *BTS Ehrfeld GmbH*. Эксперименты показали, что применение микрореактора позволяет за счёт интенсивного микросмешения не только значительно уменьшить время реакции в сравнении с традиционным реактором смешения, но и повысить конверсию фенилацетонитрила и выход целевого продукта без ухудшения селективности. Авторами было отмечено, что для достижения конверсии более 80% в микрореакторе требуется всего 10 минут, тогда как минимальное время в реакторе смешения для достижения такой же конверсии почти в шесть раз больше (Рис. 1). Такие результаты можно объяснить гораздо большей поверхностью раздела фаз, которую обеспечивают размеры и особенности действия как микросмесителя, так и самого микрореактора.

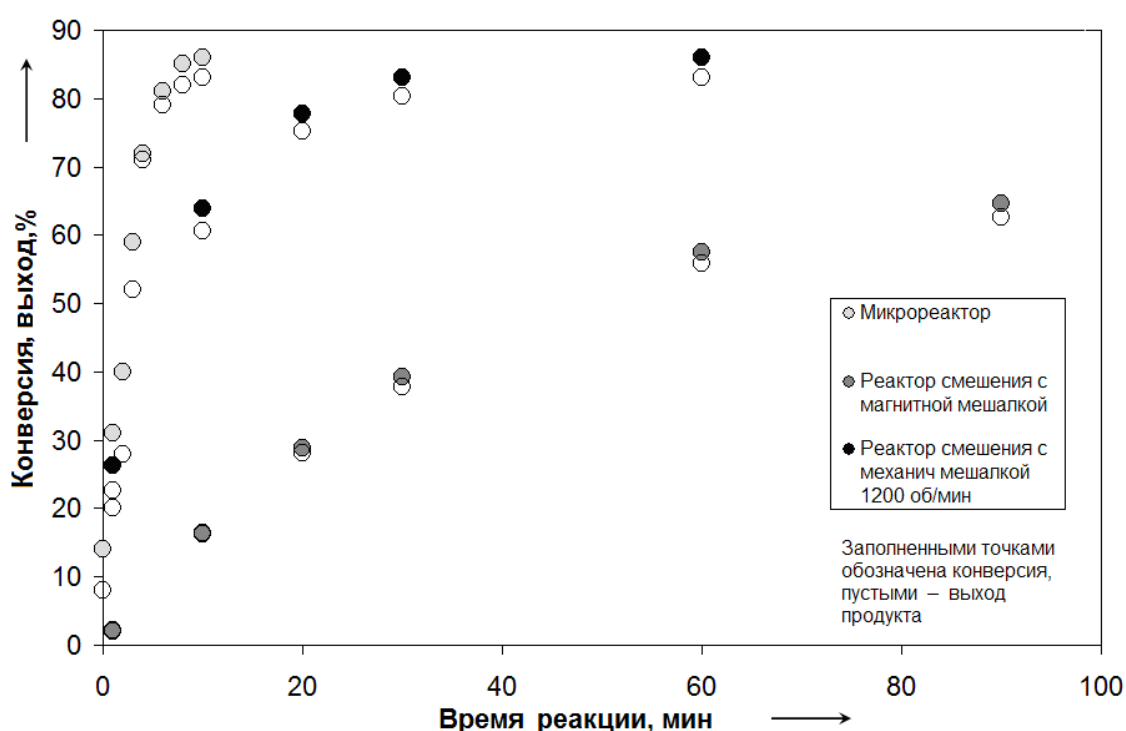


Рис. 1. Сравнение времени реакции, конверсии фенилацетонитрила и выхода целевого продукта в реакторе смешения и микрореакторе (Условия проведения: 3 моль% катализатора, $T = 305\text{ K}$, соотношение органической и водной фаз 1:10)

БИОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Интерес к биокаталитическим процессам в микрореакторах особенно возрос после того, как стало известно, что для их реализации в качестве ферментов можно использовать целые клетки, не прибегая к трудоемкой операции получения изолированных энзимов. Применение целых клеток, которые, с одной стороны, доступны в больших количествах, а с другой, позволяют намного расширить спектр биопроцессов, проводимых в микрореакторах, делает его наиболее перспективным с технической точки зрения. В этой связи Клише и др. [4] исследовали процесс биокаталитического восстановления этилового эфира циклогексанонкарбоновой

кислоты в этиловый эфир (1R,2S)-цис-2-гидроксициклогексанкарбоновой кислоты в присутствии *Saccharomyces cerevisiae* в микрореакторе. Реакция проводилась в микрореакторе непрерывного действия фирмы Syntics GmbH. Полученные значения выхода целевого цис-продукта в реакторе смешения и в микрореакторе, не смотря на полное превращение продуктов реакции, находятся в пределах 25%, что значительно меньше в сравнении с результатами других авторов для данной реакции. Очевидно, что при проведении реакции в анаэробных условиях клетки страдают от дефицита питательных веществ, и, в качестве противостояния, начинают вырабатывать биотензиды, которые адсорбируются на оболочке клетки и препятствуют образованию целевого продукта.

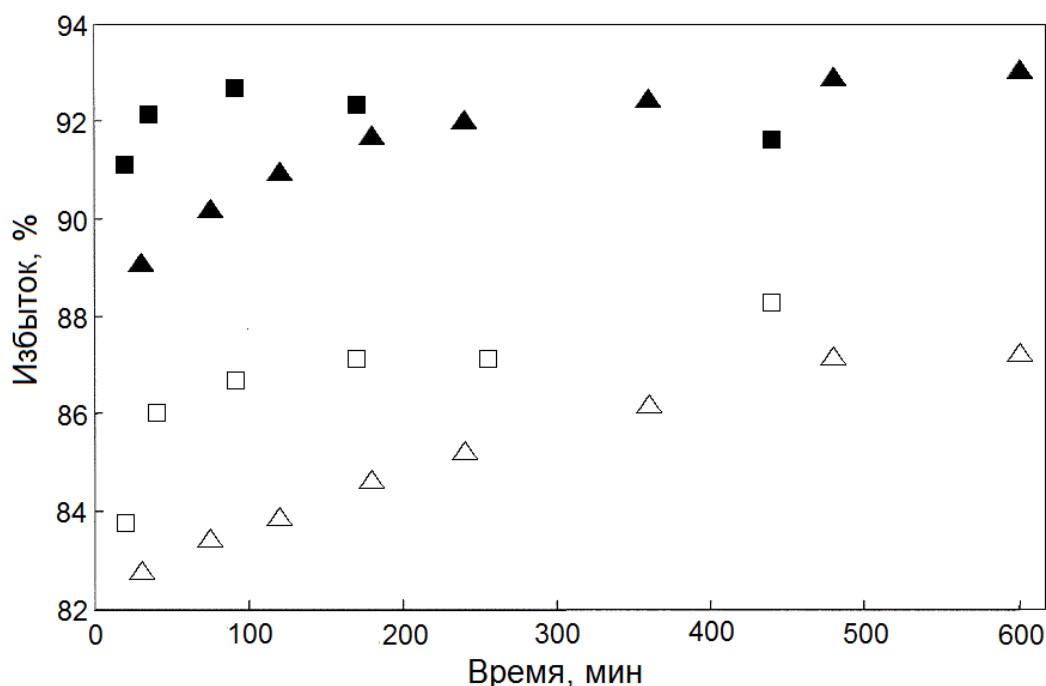


Рис. 2. Сравнение избытка энантиомеров (пустые фигуры) и диастереомеров (заполненные фигуры) между реактором смешения (треугольники) и микрореактором (квадраты)

Не смотря на сложности, возникшие в процессе проведения реакции в присутствии *Saccharomyces cerevisiae*, в микрореакторе наблюдалось улучшение стереоселективности по отношению к цис-продукту (Рис. 2). Предполагается, что более высокая стереоселективность в микрореакторе является следствием оптимального перемешивания в микросмесителе, в результате чего становится возможным избежать градиента концентрации и уменьшить химический стресс клетки. Интересно, что при большом времени реакции, стереоселективность, после достижения определенного значения, практически перестаёт изменяться. Это может быть связано с возрастающей концентрацией углекислого газа в микроканале и, как следствие, с повышением давления, что оказывает влияние не только на выход цис-продукта, но и на стереоселективность.

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ

Один из распространённых способов получения наночастиц с заданными свойствами является реакция осаждения из перенасыщенных растворов. Возможности этого способа были неоднократно продемонстрированы при осаждении

труднорастворимого сульфата бария согласно уравнению: $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4 \downarrow$, причём качество получаемых таким образом наночастиц в значительной степени зависит от скорости нуклеации и роста зародышей частиц. Систематические исследования реакции осаждения сульфата бария в *MicroJet*-реакторе непрерывного действия провели Рюфер и др. [5]. Особый интерес с точки зрения воспроизводимости синтеза наночастиц представляла процедура стабилизации, препятствующая их агломерации. Влияние параметров процесса относительно их воздействия на размер наночастиц отслеживалось на основании специального планирования эксперимента. Для оптимизации размеров кристаллов, образующихся в процессе реакции осаждения, выбирались такие параметры процесса, которые охватывают самые большие интервалы варьирования. В результате в *MicroJet*-реакторе были синтезированы наночастицы сульфата бария, максимальный размер которых, как показывают микрофотографии, полученные посредством электронной микроскопии (Рис. 3) составляет 65 нм, что согласовывается со средними размерами наночастиц, измеренными с помощью динамического рассеяния света.

Параллельно с опытами в *MicroJet*-реакторе аналогичные процедуры проводились в традиционном реакторе смешения. В этом случае размеры наночастиц сульфата бария во всех полученных образцах находились в пределах 300 ± 30 нм, т.е. на порядок выше, чем в микрореакторе. Кроме того, микрофотографии электронной микроскопии показывают, что в реакторе смешения имеет место неконтролируемый рост наночастиц.

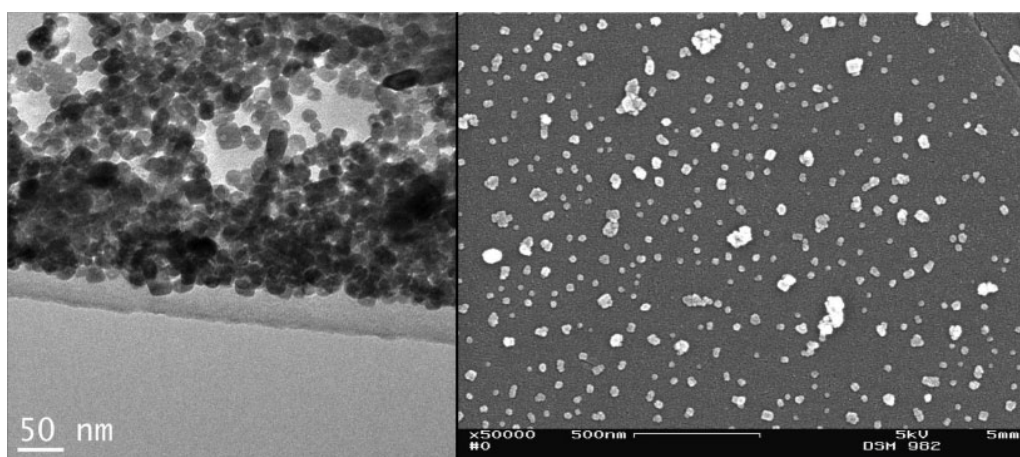


Рис. 3. Микрофотографии ТЭМ (слева) и СЭМ (справа) наночастиц сульфата бария, полученных при оптимальных условиях проведения процесса в микрореакторе

Таким образом, синтез наночастиц сульфата бария путём их осаждения в *MicroJet*-реакторе обладает рядом существенных преимуществ по сравнению к аналогичному процессу в традиционных реакторах смешения. Это объясняется прежде всего тем, что в микрореакторе из-за обеспечения интенсивного перемешивания реагентов в отличие от реактора смешения практически отсутствуют градиенты концентраций. Как следствие, данный процесс характеризуется большей скоростью нуклеации при сильном перенасыщении и, благодаря технологии *Impinging-Jet*, может достаточно эффективно проводиться в микрореакторах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрены современные перспективы интенсификации химических процессов с помощью микроструктурных реакторов на примере многофазных реакционных систем, разных по своей природе, в том числе жидкофазных реакций, протекающих на границе раздела фаз, биокаталитических реакций и реакций осаждения для синтеза наночастиц. Благодаря своим особым свойствам, микрореакторы позволяют не только интенсифицировать процессы на молекулярном уровне, но и перевести их из периодического в непрерывный режим.

В этой связи в настоящее время во всем мире ведутся интенсивные исследовательские разработки в области микрореакционной техники и появляется всё больше и больше примеров ее промышленного внедрения. Интенсивность всех этих разработок продиктована в первую очередь тем, что применение микрореакционной техники соответствует требованиям устойчивого развития. Именно экологические и экономические превосходства микрореакционной техники в сравнении с традиционными техническими реакторами создают широкие возможности для их практического применения в химической промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Reschetilowski W. (Ed.)*, Microreactors in Preparative Chemistry – Practical Aspects in Bioprocessing, Nanotechnology, Catalysis and more. Wiley-VCH: Weinheim, 2013. pp. 1-335.
- [2] *Боровинская Е.С., Решетиловский В.П.* Химическая промышленность, 2008, Т. 85, № 5, с. 217-247; *Borovinskaya E.S., Reschetilowski W.* Russian Journal of Applied Chemistry, 2008, v. 81, № 12, pp. 2211-2231.
- [3] *Borovinskaya E. S., Mammitzsch L., Uvarov V. M., Schael F., Reschetilowski W.* Chem. Eng. Technol., 2009, v. 32, № 6, pp. 919-925.
- [4] *Kliche S., Räuchle K., Bertau M., Reschetilowski W.* Chem. Ing. Tech., 2009, v. 81, № 3, pp. 343-347.
- [5] *Rüfer A., Räuchle K., Krahl F., Reschetilowski W.* Chem. Ing. Tech., 2009, v. 81, № 12, pp. 1949-1954.